

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



04

(11)

EP 0 798 039 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

01.10.1997 Patentblatt 1997/40

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B01J 19/24, B01J 8/22

(21) Anmeldenummer: 97104966.3

(22) Anmeldetag: 24.03.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR GB IT LI

(30) Priorität: 26.03.1996 DE 19611976

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

• Kaibel, Gerd, Dr.  
68623 Lampertheim (DE)

• Bröcker, Franz-Josef, Dr.  
67061 Ludwigshafen (DE)  
• Stroezel, Manfred  
68549 Ilvesheim (DE)

(74) Vertreter: Isenbruck, Günter, Dr. et al  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-  
Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter-Geissler  
& Partner  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
68165 Mannheim (DE)

### (54) Verfahren und Reaktor zur Durchführung von Stoffumwandlungen mit in Flüssigkeiten suspendierten Katalysatoren

(57) Verfahren zur Durchführung von katalytischen Reaktionen in einem Reaktor, der eine Flüssigphase enthält, in der mindestens ein Katalysator suspendiert ist, und der zusätzlich eine Gasphase enthalten kann, wobei die Flüssigphase und, soweit anwesend, auch die Gasphase, zumindest teilweise durch eine Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen in dem Reaktor geführt wird, deren hydraulischer Durchmesser 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, beträgt.

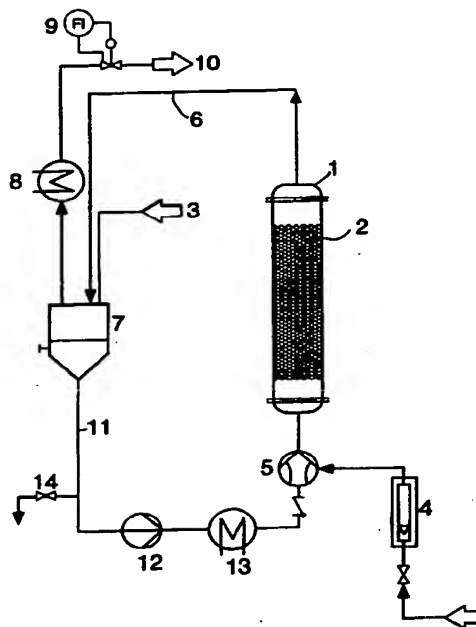


FIG.1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren und Reaktoren zur Durchführung von katalytischen Reaktionen, bei denen ein Katalysator in einer flüssigen Phase suspendiert ist. Diese Phase kann bereits ein flüssiges oder suspendiertes festes Reaktionsedukt enthalten. Häufig ist auch eine Gasphase vorhanden, aus der Reaktionsedukte in die flüssige Phase eingelöst werden. Typische Reaktionen dieser Art sind Oxidationen und Hydrierungen.

Zur Durchführung derartiger Reaktionen eignen sich unter anderem Blasensäulen und Rührbehälter. Die Technologie für Suspensionsreaktionen ist in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1973, Band 3, Seiten 494 bis 518, ausführlich beschrieben. Grundproblem derartiger Reaktionen ist die ausreichende Kontaktierung der Reaktionsedukte durch die Katalysatorpartikel, die in der Flüssigphase suspendiert sind.

Suspensionsreaktoren benötigen die Zufuhr mechanischer Energie, die beispielsweise durch Rührwerke, Düsen oder aufsteigende Gasblasen eingebracht wird, um die Feststoffteilchen zu suspendieren. Eine Erhöhung dieser mechanischen Energiezufuhr über den zur Suspendierung erforderlichen Betrag hinaus führt aber zu keiner nennenswerten Verbesserung des Stoffübergangs zwischen der Flüssigkeit und den suspendierten Feststoffteilchen, da die erzielbare Relativgeschwindigkeit die Sedimentationsgeschwindigkeit nur unwesentlich übertrifft. Um diese Relativgeschwindigkeit zu erhöhen, wurde die Verwendung von Katalysatorpartikeln mit größeren Korngrößen (1 bis 10 mm), insbesondere in Fließbett- und Wirbelschichtverfahren, vorgeschlagen. Diese größeren Teilchen besitzen gegenüber der umgebenden Flüssigkeit zwar die gewünschte Relativgeschwindigkeit, ihre geringere volumenbezogene Oberfläche begrenzt aber andererseits wieder den Stoffumsatz. Beide Effekte kompensieren sich häufig, so daß das Problem der Erhöhung des Stoffumsatzes nicht gelöst wird.

Höhere Relativgeschwindigkeiten können lediglich bei Aufgabe der Suspensionsfahrweise in Festbettreaktoren erzielt werden. Statt Festbetten können auch Bleche oder Gewebe mit Katalysatormaterial beschichtet werden, die von der flüssigen bzw. von der gasförmigen Phase angeströmt werden. Derartige Reaktoren werden in EP 068 862, EP 201 614 und EP 448 884 beschrieben. Ein Nachteil dieser Reaktoren besteht allerdings darin, daß das Katalysatormaterial nur durch Ersatz der beschichteten Bauteile erneuert werden kann. Das ist aufwendig und führt, wenn die Kontamination des Katalysatormaterials durch unreine Reaktionsedukte droht, zu aufwendigen Vorsichtsmaßnahmen, wie etwa der Hochreinigung der Ausgangsstoffe.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung eines Verfahrens und eines Reaktors zur Durchführung von katalytischen Suspensionsreaktio-

nen der beschriebenen Art mit einer erhöhten Raum-Zeit-Ausbeute.

Diese Aufgabe wird durch das in den Ansprüchen beschriebene Verfahren gelöst. Bei diesem Verfahren zur Durchführung von katalytischen Reaktionen in einem Reaktor, der eine Flüssigphase enthält, in der mindestens ein Katalysator suspendiert ist, und der zusätzlich eine Gasphase enthalten kann, wird die Flüssigphase und, sofern vorhanden, die Gasphase, zumindest teilweise, d.h. also zumindest mit einem Teil ihres Volumens oder auf einem Teil ihres Weges durch eine Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen in dem Reaktor geführt, deren hydraulischer Durchmesser 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, beträgt. Reaktionsedukte können dabei sowohl als Flüssigkeit, als Feststoff oder als Gas eingebracht und in der Flüssigkeit gelöst werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung spielt es grundsätzlich keine Rolle, in welchem Aggregatzustand die Reaktionsedukte zugeführt werden. Der hydraulische Durchmesser ist als Quotient des 4-fachen Querschnitts der Öffnung und deren Umfang definiert. Die Wahl der im Einzelfall idealen Kanalbreite hängt vor allem von der Viskosität der hindurchgeleiteten Flüssigkeit, der Größe der suspendierten Teilchen und der Anwesenheit und Art einer Gasphase ab. Die Kanalbreiten müssen umso größer sein, je viskoser die Flüssigkeit ist. Bei Flüssigkeiten mit dynamischen Viskositäten zwischen 10 und 200 Ns/m<sup>2</sup> sind hydraulische Durchmesser im Bereich von 1 bis 3 mm optimal. Bei Anwesenheit einer Gasphase empfiehlt es sich, den Kanaldurchmesser um 10 bis 50% zu vergrößern.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren führen die Katalysatorpartikel gegenüber der Flüssigphase eine verstärkte Relativbewegung aus, weil sie in den engen Öffnungen und Kanälen eine Abbremsung gegenüber der umgebenden Flüssigkeit erfahren. Diese Abbremsung kann durch Kollisionen mit den Kanalwandungen ebenso verursacht werden wie durch kurzes Festhalten der Teilchen an rauen Wandflächen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können suspendierte Katalysatorpartikel mit einer mittleren Korngröße von 0,0001 bis 2 mm, besonders bevorzugt von 0,001 bis 0,1 mm, weiter bevorzugt von 0,005 bis 0,05 mm, verwendet werden. Diese Partikel führen mit ihrer hohen volumenbezogenen Oberfläche zu guten Resultaten, denn sie können infolge der Durchleitung durch die engen eingebauten Relativbewegungen gegenüber der Flüssigkeit ausführen. Im Ergebnis können deutlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden. Dabei zeigte sich im Versuch, daß bereits geringe Relativbewegungen der Katalysatorpartikel bzw. eine Abbremsung eines nur kleinen Teils der Katalysatorpartikel zu einer Beschleunigung der Reaktion führen.

Die Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen zur Durchführung der Eduktphase kann in einer Schüttung, einem Gestrück, einer offenzelligen Schaumstruktur, vorzugsweise aus Kunststoff (z.B. Polyurethan oder Melaminharze) oder Keramik, oder einem Packungsele-

ment, wie es grundsätzlich, d.h. seiner geometrischen Form nach, bereits aus der Destillations- oder Extraktionstechnik bekannt ist, bestehen. Derartige Packungselemente, die den Vorteil eines geringen Druckverlusts bieten, sind zum Beispiel Drahtgewebepackungen der Bauart Montz A3 und Sulzer BX, DX und EX. Für Zwecke der vorliegenden Erfindung haben die Packungen jedoch grundsätzlich einen wesentlich, regelmäßig um den Faktor 2 bis 10 kleineren hydraulischen Durchmesser als vergleichbare Einbauten im Bereich der Destillations- oder Extraktionstechnik. Drahtgewebepackungen sind besonders vorteilhaft. Das beruht vermutlich darauf, daß ein Teil der Suspension nicht den gebildeten Kanälen folgt, sondern durch das Gewebe hindurchtritt. Statt Gewebepackungen können aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Packungen aus anderen gewebten, gewirkten oder gefilzten flüssigkeitsdurchlässigen Materialien verwendet werden. Bei weiteren geeigneten Packungen werden ebene Bleche, bevorzugt ohne Perforationen oder andere größere Öffnungen, eingesetzt, beispielsweise entsprechend den Bauarten Montz B1 oder Sulzer Mellapak. Vorteilhaft sind auch Packungen aus Streckmetall, wie zum Beispiel Packungen des Typs Montz BSH. Auch dabei müssen Öffnungen, wie etwa Perforationen, entsprechend klein gehalten werden. Entscheidend für die Eignung einer Packung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist nicht deren Geometrie, sondern die für die Stromführung entstehenden Öffnungsgrößen bzw. Kanalbreiten in der Packung.

Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die Flüssigphase und gegebenenfalls die Gasphase durch Öffnungen oder Kanäle geführt wird, deren Wandmaterialien Oberflächenrauigkeiten im Bereich des 0,1- bis 10-fachen, vorzugsweise des 0,5- bis 5-fachen, der mittleren Korngröße der suspendierten Katalysatorpartikel aufweisen. Die Aufrauhung der Öffnungen bzw. Kanalwände bewirkt eine besonders gute Abbremsung und damit Relativbewegung der suspendierten Katalysatorpartikel. Diese werden an den Wandflächen vermutlich kurz festgehalten, so daß sie erst verzögert wieder in den Flüssigkeitsstrom eintreten. Dabei hängt die bevorzugte Rauigkeit des verwendeten Materials im Einzelfall von der Größe der suspendierten Katalysatorpartikel ab.

In einem bevorzugten Verfahren wird die Flüssigphase bzw. die Flüssig/Gasphase durch Öffnungen oder Kanäle mit metallischen Wandmaterialien geführt, deren Oberflächen einen Mittenrauhwert  $R_a$  nach DIN 4768/1 von 0,001 bis 0,01 mm aufweisen. Solche metallischen Oberflächen können zum Beispiel durch thermische Behandlung von Stählen, zum Beispiel Kanthal, in Sauerstoffatmosphäre hergestellt werden. Wirksam im Sinne der vorliegenden Erfindung sind somit nicht nur makroskopische, sondern auch mikroskopische Rauigkeiten.

Ein bevorzugtes Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Flüssigphase mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von etwa 50 bis 300  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , vorzugsweise von

150 bis 200  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , durch die Vorrichtung mit Öffnungen und Kanälen geführt wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Gasphase beträgt deren Leerrohrgeschwindigkeit vorzugsweise 5 bis 300  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , besonders bevorzugt 100 bis 200  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ .

Erfindungsgemäß wird auch ein Reaktor zur Durchführung von katalytischen Reaktionen, wie in den Ansprüchen beschrieben, zur Verfügung gestellt.

Dieser Reaktor verfügt über Einrichtungen zur Zu- und Abführung einer Flüssigphase bzw. Suspension. Gegebenenfalls weist der Reaktor auch weitere Zu- und Abführeinrichtungen für eine Gasphase auf. Der Reaktor enthält mindestens eine Vorrichtung mit Öffnungen und Kanälen, die einen hydraulischen Durchmesser von 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise von 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt von 1 bis 3 mm, aufweisen, wobei die Vorrichtung derart in dem Reaktor eingebaut und angeordnet ist, daß die Flüssigphase und gegebenenfalls auch die Gasphase während der Reaktion zumindest teilweise durch die Öffnungen und Kanäle geführt wird. Dadurch wird auch hier die oben beschriebene intensivere Relativbewegung der Flüssigphase zu den Katalysatorpartikeln erreicht.

Die vorliegende Erfindung kann in verschiedenen kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Reaktorbauformen wie Strahldüsenreaktoren, Blasensäulen, Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren und Rührbehältern realisiert werden. Bei einem Rührbehälter können die erfindungsgemäßen Einbauten auch direkt auf der Rührerwelle befestigt sein und zumindest teilweise die Funktion eines Rührorgans übernehmen. Sie können auch zusätzlich als Strombrecher wirken. Die oben vorgestellten Einbauten füllen - abgesehen von der Anwendung in Rührbehältern - vorzugsweise, aber nicht notwendigerweise den gesamten Reaktor aus. Der erfindungsgemäße Reaktor ist vorzugsweise eine vertikal stehend angeordnete Blasensäule, die bei Anwesenheit einer Gasphase bevorzugt im Gleichstrom von unten nach oben durchströmt wird. Ein anderer bevorzugter Reaktor ist ein heiz- oder kühlbarer Rohrbündelreaktor, bei dem die erfindungsgemäßen Einbauten in den einzelnen Rohren untergebracht sind. Bei Anwesenheit einer Gasphase wird der Reaktor vorzugsweise von unten nach oben durchströmt. Bevorzugt ist auch ein Spiral- oder Plattenwärmetauscher, der die entsprechenden Vorrichtungen enthält. Geeignet ist ebenso als Reaktor ein Rührbehälter, bei dem die Einbauten in die Strombrecher und/oder Rührorgane integriert sind.

Das suspendierte Katalysatormaterial kann mit Hilfe gebräuchlicher Techniken eingebracht und wieder abgetrennt werden (Sedimentation, Zentrifugation, Kuchenfiltration, Querstromfiltration).

Vorzugsweise besteht die Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen in einer Schüttung, einem Gestrück, einer offenzelligen Schaumstruktur, die vorzugsweise aus Kunststoff oder Keramik gefertigt ist, oder in einem Packungselement aus der Destillations- oder Extraktionstechnik. Dabei gilt das oben zum Verfahren Gesagte

hier entsprechend.

Ein weiterer bevorzugter Reaktor zeichnet sich dadurch aus, daß die Öffnungen bzw. Kanäle der Vorrichtung Wandmaterialien mit Oberflächenrauigkeiten aufweisen, die im Bereich des 0,1- bis 10-fachen, vorzugsweise des 0,5- bis 5-fachen der mittleren Korngröße der suspendierten Katalysatorteilchen liegen. Insbesondere können metallische Wandmaterialien verwendet werden, deren Oberflächen einen Mittenrauhwert  $R_a$  nach DIN 4768/1 von 0,001 bis 0,01 mm aufweisen.

Die Abtrennung der suspendierten Feststoffe erfolgt nach den üblichen Trennungsvorfahren, wie zum Beispiel Kuchenfiltration oder Kerzenfiltration. Als besonders geeignet erwies sich bei kontinuierlicher Reaktionsführung die Querstromfiltration.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Figuren im Detail beschrieben. Dabei zeigen:

Figur 1: Versuchsaufbau für diskontinuierliche Reaktionsführung mit einem erfindungsgemäß modifizierten Blasensäulenreaktor

Figur 2: Versuchsaufbau für kontinuierliche Reaktionsführung mit einem erfindungsgemäß modifizierten Blasensäulenreaktor

Figur 3: Versuchsaufbau für kontinuierliche Reaktionsführung mit einem erfindungsgemäß modifizierten Rohrbündelreaktor

Figur 1 zeigt beispielhaft einen Versuchsaufbau mit einem diskontinuierlich betriebenen Blasensäulenreaktor 1, in dem entsprechend der vorliegenden Erfindung eine Gewebepackung 2 angeordnet ist, deren Geometrie mit der Destillationspackung Sulzer BX vergleichbar ist. Zur Durchführung der Reaktion wird zunächst ein flüssiger Reaktand mit suspendiertem Katalysator über die Befüllleitung 3 eingebracht. Über die Anschlußleitung 4 wird ein gasförmiger Reaktand zugefahren und in einer Mischdüse 5 mit der umgepumpten Suspension vermischt und dieses Gemisch am unteren Ende des Reaktors 1 zugefahren. Die Suspension wird über die Leitung 6 zusammen mit Gas aus dem Reaktor ausgelesen und in das Abscheidegefäß 7 geleitet. Von dort wird das Gas über einen Abgaskühler 8 geleitet und über eine Druckhaltung 9 in die Abgasleitung 10 geführt. Die Suspension gelangt aus dem Abscheidegefäß 7 über die Leitung 11 in die Pumpe 12, den Wärmetauscher 13, die Mischdüse 5 und weiter in den Reaktor 1. Nach beendeter Reaktion wird die Suspension über die Entnahmeleitung 14 abgelassen.

Figur 2 zeigt einen kontinuierlich betriebenen Reaktor 1 mit Packungen 2, der über die Leitungen 15 und 16 zusätzlich mit Kreisgas betrieben wird, das zusammen mit Frischgas 4 über die Mischdüse 5 in die im Kreis geführte Suspension 11 eingemischt wird. Der Reaktoraustrag wird über die Leitung 6 in das Abscheidegefäß 7 gefahren, in dem die Gasphase abgeschieden und über die Leitung 15 abgeführt wird. Von dieser Gasmenge wird zur Begrenzung der Aufpegelung von gas-

förmigen Verunreinigungen ein Teilstrom über die Leitung 10 entnommen und die verbleibende Restmenge über die Leitung 16 wieder in den Reaktor geführt. Über die Leitung 3 wird nur flüssiger Reaktand eingebracht. Der suspendierte Katalysator verbleibt in dem Reaktorsystem, indem er über ein Querstromfilter 17 zurückgehalten wird und nur katalysatorfreie Flüssigkeit 14 austritt und entnommen wird.

Figur 3 zeigt die bei schnell verlaufenden Reaktionen mit hoher Wärmetönung bevorzugt einzusetzende Ausführungsform, bei der der Reaktor 1 die Bauform eines Rohrbündelwärmetauschers aufweist und Rohrbündel 18 besitzt, in denen Drahtgewebefüllungen 2 angeordnet sind. Der in Figur 1 und 2 vorhandene Wärmetauscher 8 kann bei dieser Ausführungsform entfallen. Er kann beibehalten werden, um die Funktion eines Aufheizers zu Beginn der Reaktion zu übernehmen, wenn der Reaktor nur mit Kühlmittel beaufschlagt werden soll. Die Funktionen der Teile 4, 5, 6, 7, 10, 12, 14, 16 und 17 entsprechen denen in Figur 2.

### BEISPIELE

Die Vorteile der beschriebenen Erfindung werden im folgenden anhand von Beispielen zur Hydrierung von Hydrodehydrolinalool zu Hydrolinalool und weiter zu Tetrahydrolinalool beschrieben. Dabei wird die Dreifachbindung zunächst zur Doppelbindung und schließlich zur Einfachbindung hydriert.

Die Reaktion wurde einerseits in einem herkömmlichen Rührbehälter mit einem dreiflügeligen Begasungsrührer (1 l Volumen, 54 mm Rührerdurchmesser, 1000 U/min) und Stromstörern durchgeführt.

Andererseits wurde eine mit einer Gewebepackung bestückte Blasensäule (400 mm Höhe, 40 mm Durchmesser) entsprechend der vorliegenden Erfindung zur Hydrierung verwendet. Der Versuchsaufbau entsprach Figur 1. Die Geometrie der Packung entsprach einer handelsüblichen Gewebepackung vom Typ Sulzer BX, das Drahtgewebe war mit einer Drahtstärke von 0,112 mm jedoch feiner und die Spaltweiten waren enger. Die Knickbreite betrug 1 mm, der Neigungswinkel der Knicke gegen die Vertikale war 60°. Die volumenbezogene Oberfläche der Packung betrug 2200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, wobei sich diese Angabe nur auf die geometrische Oberfläche der Gewebe analog zu ebenen Blechen bezieht. Die Flüssigkeit mit dem suspendierten Katalysator und das Gas wurde mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 175 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h von unten in den Reaktor mit der Packung eingebracht.

Die Reaktion erfolgte in beiden Fällen diskontinuierlich unter einem Druck von 1,1 bar. Als Katalysator wurde ein mit ZnO dotierter Palladium-Katalysator auf einem CaCO<sub>3</sub>-Trägermaterial verwendet, der eine mittlere Korngröße um 0,01 mm aufwies. Bei den Vergleichsversuchen im Rührbehälter betrug die Menge an eingesetztem Hydrodehydrolinalool 650 g, bei den Versuchen mit dem erfindungsgemäßen Reaktor betrug sie 840 g. Die Hydrierung erfolgte bei 80 °C.

Beispiel 1

Gepackte Blasensäule mit 0,15 Gew-% Katalysator. Die Hydrierung der Dreifachbindung war nach 1,75 Stunden, die der Doppelbindung nach 4 Stunden abgeschlossen.

Beispiel 2

Gepackte Blasensäule mit 0,31 Gew-% Katalysator. Die Hydrierzeiten stimmten ungefähr mit denen aus Beispiel 1 überein.

Vergleichsbeispiel 1

Rührbehälter mit 0,15 Gew-% Katalysator. Die Hydrierung der Dreifachbindung war nach 5 Stunden, die der Doppelbindung nach 11 Stunden abgeschlossen.

Vergleichsbeispiel 2

Rührbehälter mit 0,31 Gew-% Katalysator. Die entsprechenden Hydrierzeiten betrugen 3,5 und 7 Stunden.

Vergleichsbeispiel 3

Rührbehälter mit 0,77 Gew-% Katalysator. Die Hydrierzeiten verkürzten sich auf 3 und 5,5 Stunden.

Aus den Vergleichsversuchen ergibt sich, daß bei einem konventionellen Reaktor die Raum-Zeit-Ausbeute mit der eingebrachten Katalysatormenge steigt. Daraus folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit stoffübergangskontrolliert ist. Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens bleiben die Reaktionszeiten dagegen unverändert, wenn die zugesetzte Katalysatormenge erhöht wird. Das zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr stoffübergangskontrolliert ist. Die maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit wird in den erfindungsgemäßen Versuchen durch den Stoffübergang von der Gasphase in die Flüssigkeit bestimmt. Sie wird bereits bei relativ kleinen Katalysatorkonzentrationen erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung von katalytischen Reaktionen in einem Reaktor, der eine Flüssigphase enthält, in der mindestens ein Katalysator suspendiert ist, und der zusätzlich eine Gasphase enthalten kann, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Flüssigphase und gegebenenfalls die Gasphase zumindest teilweise durch eine Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen in dem Reaktor geführt wird, deren hydraulischer Durchmesser 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß suspendierte Katalysatorpartikel mit einer mittleren Korngröße von 0,0001 bis 2 mm, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 mm, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,05 mm, verwendet werden.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen eine Schüttung, ein Gestrück, eine offenzellige Schaumstruktur, vorzugsweise aus Kunststoff oder Keramik, oder ein Packungselement, wie es grundsätzlich aus der Destillations- oder Extraktionstechnik bekannt ist, verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigphase und gegebenenfalls die Gasphase zumindest teilweise durch Öffnungen oder Kanäle geführt wird, deren Wandmaterialien Oberflächenrauigkeiten im Bereich des 0,1- bis 10-fachen, vorzugsweise des 0,5- bis 5-fachen der mittleren Korngröße der suspendierten Katalysatorpartikel aufweisen.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigphase und gegebenenfalls die Gasphase durch Öffnungen oder Kanäle mit metallischen Wandmaterialien geführt wird, deren Oberflächen einen Mittenrauhwert  $R_a$  nach DIN 4768/1 von 0,001 bis 0,01 mm aufweisen.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigphase mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 50 bis 300  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , vorzugsweise von 150 bis 200  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , eine eventuell gleichzeitig anwesende Gasphase mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von vorzugsweise 5 bis 300  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , besonders bevorzugt von 100 bis 200  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , durch die Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt wird.
7. Reaktor zur Durchführung von katalytischen Reaktionen, wobei eine Flüssigphase mindestens einen suspendierten Katalysator enthält und wobei zusätzlich eine Gasphase anwesend sein kann, gekennzeichnet durch mindestens eine Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen, die einen hydraulischen Durchmesser von 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise von 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt von 1 bis 3 mm, aufweisen, wobei die Vorrichtung derart in dem Reaktor eingebaut und angeordnet ist, daß die Flüssigphase und gegebenenfalls die Gasphase während der Reaktion zumindest teilweise durch die Öffnungen oder Kanäle geführt wird.
8. Reaktor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanä-

len eine Schüttung, ein Gestrick, eine offenzellige Schaumstruktur, vorzugsweise aus Kunststoff oder Keramik, oder ein Packungselement ist, wie es grundsätzlich aus der Destillations- oder Extraktionstechnik bekannt ist.

5

9. Reaktor nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen oder Kanäle der Vorrichtung Wandmaterialien mit Oberflächenrauigkeiten aufweisen, die im Bereich des 0,1- bis 10-fachen, vorzugsweise des 0,5- bis 5-fachen, der mittleren Korngröße der suspendierten Katalysatorpartikel liegen.
10. Reaktor nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen oder Kanäle der Vorrichtung aus metallischen Wandmaterialien bestehen, deren Oberflächen einen Mittenrauhwert  $R_a$  nach DIN 4768/1 von 0,001 bis 0,01 mm aufweisen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

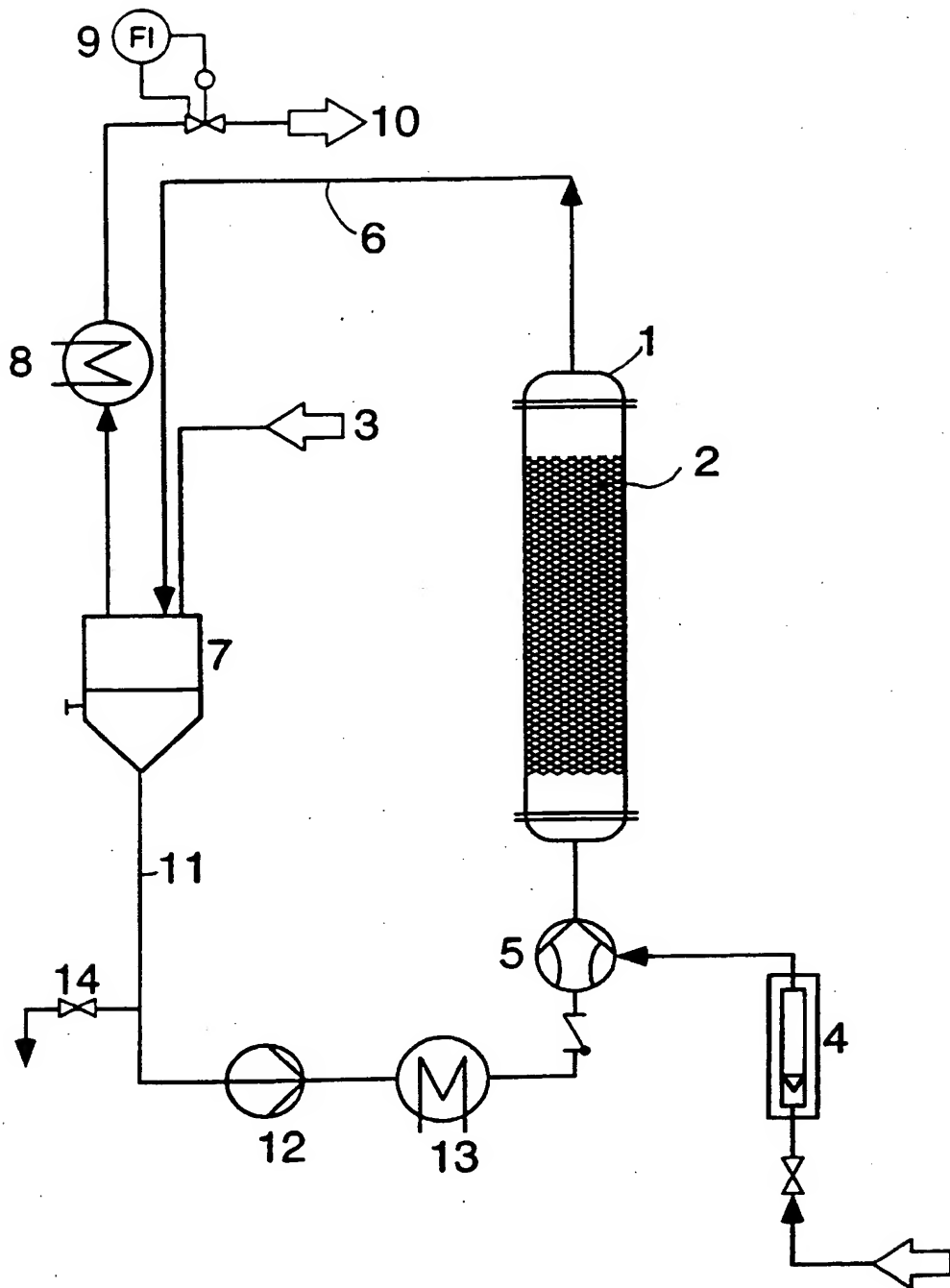


FIG.1

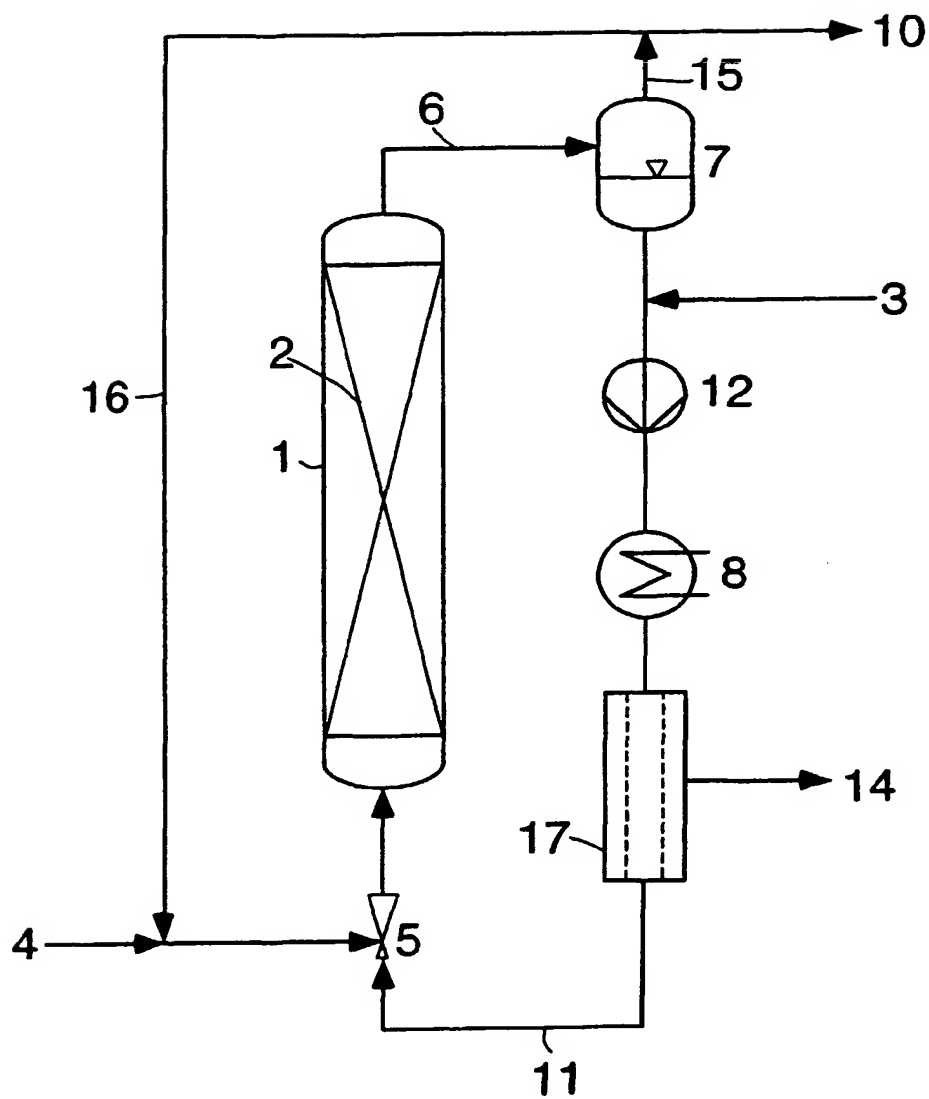


FIG.2



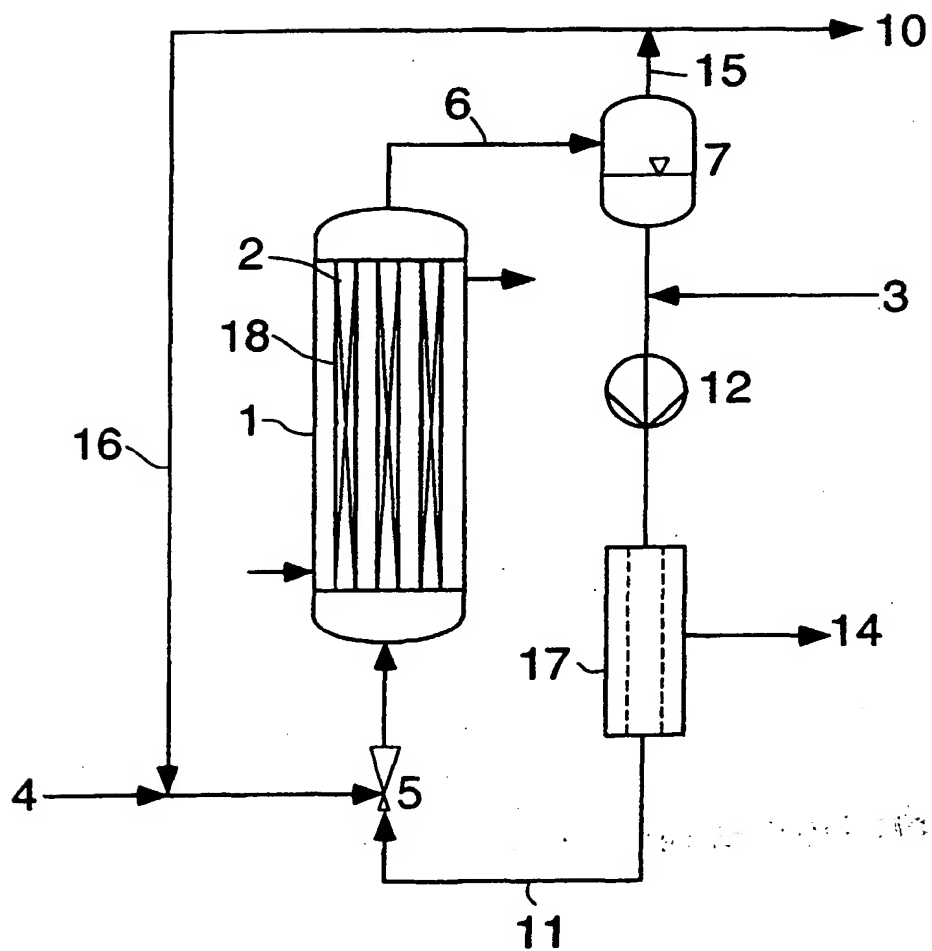
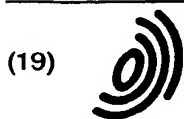


FIG.3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 798 039 A3

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
22.10.1997 Patentblatt 1997/43

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B01J 19/24, B01J 8/22,  
B01J 8/20

(43) Veröffentlichungstag A2:  
01.10.1997 Patentblatt 1997/40

(21) Anmeldenummer: 97104966.3

(22) Anmeldetag: 24.03.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI

(30) Priorität: 26.03.1996 DE 19611976

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Kaibel, Gerd, Dr.  
68623 Lampertheim (DE)

• Bröcker, Franz-Josef, Dr.  
67061 Ludwigshafen (DE)  
• Stroezel, Manfred  
68549 Ilvesheim (DE)

(74) Vertreter: Isenbruck, Günter, Dr. et al  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-  
Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter-Geissler  
& Partner  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
68165 Mannheim (DE)

(54) **Verfahren und Reaktor zur Durchführung von Stoffumwandlungen mit in Flüssigkeiten suspendierten Katalysatoren**

(57) Verfahren zur Durchführung von katalytischen Reaktionen in einem Reaktor (1), der eine Flüssigphase enthält, in der mindestens ein Katalysator suspendiert ist, und der zusätzlich eine Gasphase enthalten kann, wobei die Flüssigphase und, soweit anwesend, auch die Gasphase, zumindest teilweise durch eine Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen in dem Reaktor (1) geführt wird, deren hydraulischer Durchmesser 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, beträgt.

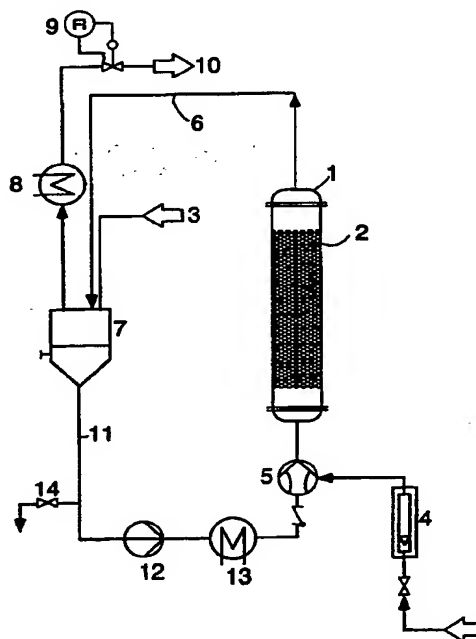


FIG.1

EP 0 798 039 A3



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 10 4966

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 070 330 A (SULZER AG) 26.Januar 1983 * Zusammenfassung; Anspruch 1; Beispiel 1 * * Seite 1, Zeile 3 - Zeile 6 * * Seite 5, Zeile 1 - Zeile 7 * ---	1-3,7,8	B01J19/24 B01J8/22 B01J8/20
A	EP 0 606 964 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO ;MITSUBISHI HEAVY IND LTD (JP)) 20.Juli 1994 * Seite 4, Zeile 42 - Zeile 54; Anspruch 1 * * Seite 7, Zeile 39 - Zeile 48 * ---	4,5,9,10	
A	US 4 847 016 A (GOEBEL GERD) 11.Juli 1989 * Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 48 * * Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 12 * * Spalte 4, Zeile 48 - Spalte 5, Zeile 6 * * Spalte 5, Zeile 26 - Zeile 38 * -----	1-3,7,8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01J
Recherchesort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	22.August 1997	Lapeyrere, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ 01/01167

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 100119	A	08-02-1984	IT 1152299 B	31-12-1986
			AT 21896 T	15-09-1986
			CA 1196925 A	19-11-1985
			DE 3365871 D	09-10-1986
			DK 341483 A	29-01-1984
			JP 1721832 C	24-12-1992
			JP 4005028 B	30-01-1992
			JP 59051273 A	24-03-1984
			NO 832722 A, B,	30-01-1984
			US 4833260 A	23-05-1989
EP 659473	A	28-06-1995	US 5466836 A	14-11-1995
			AT 171394 T	15-10-1998
			CA 2137310 A	21-06-1995
			CN 1109382 A	04-10-1995
			DE 69413507 D	29-10-1998
			DE 69413507 T	11-02-1999
			ES 2121162 T	16-11-1998
			JP 7196639 A	01-08-1995
			RU 2126799 C	27-02-1999
			US 5468885 A	21-11-1995
			US 5573736 A	12-11-1996

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**